

Frying or salad oil with hypocholesterolemic activity

Patent Number : BE-753648

International patents classification : A23D-000/00

• **Abstract :**

BE-753648 A Frying and salad oil with hypocholesterolemic activity contains 0.5-10% wt. of a 1-24C monocarboxylic ester of a vegetable starch which is present in amt. small enough not to precipitate at refrigerator temps. Pref. the oil contains 1.5-3% wt. (equiv. to free sterol) of alpha or beta-sitosterol, stigmasterol, ergosterol and/or campesterol.

• **Publication data :**

Patent Family : BE-753648 A 0 DW1971-03 *
NL7010578 A 0 DW1971-04

DE2035069 A 0 DW1971-05

FR2059523 A 0 DW1971-37
GB1284814 A 0 DW1972-32

CA-928140 A 0 DW1973-27

IT1023005 B 19780510 DW1978-31

Priority n° : 1969US-0842698 19690717

Covered countries : 7

Publications count : 7

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (PROC) PROCTER & GAMBLE CO

• **Accession codes :**

Accession N° : 1971-06374S [03]

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: B01-D02 B04-B01C
B12-H03 D03-C
Derwent Classes : B01 D13

• **Update codes :**

Basic update code :1971-03
Equiv. update code :1971-04; 1971-05;
1971-37; 1972-32; 1973-27; 1978-31

THIS PAGE BLANK (USPTO)

51

Int. Cl.:

A 23.d.5/00

BUNDESREPULIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 53 h, 1/01

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2035 069

Aktenzeichen: P 20 35 069.0

Anmeldetag: 15. Juli 1970

Offenlegungstag: 28. Januar 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 17. Juli 1969

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 842698

54

Bezeichnung: Koch-, Brat- und Salatöle mit hypocholesterinämischen Eigenschaften

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: The Procter & Gamble Company, Cincinnati, Ohio (V. St. A.)

Vertreter: Eggert, Dipl.-Chem. Dr. H.-G., Patentanwalt, 5000 Köln-Lindenthal

72

Als Erfinder benannt: Erickson, Billy Arthur, Springfield, Mo. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2035069

1.71 009 885/1594

6/70

2035069

Köln, den 13.7.1970
Eg/Ax

The Procter & Gamble Company,
301 East Sixth Street, Cincinnati, Ohio, USA

Koch-, Brat- und Salatöle mit hypocholesterinämischen
Eigenschaften

Die Erfindung betrifft klare Bratöle und Salatöle, in denen Ester von pflanzlichen Sterinen in einer solchen Menge gelöst sind, daß eine starke hypocholesterinämische Wirkung, d.h. eine Verminderung des Blutholesterins bei Warmblütern oder eine Hemmung oder Verringerung der Bildung von Cholesterin im Blut, erzielt wird. Diese Öle bleiben bei Kühlschranktemperaturen, d.h. bei 4°C, klar. Ferner werden die Sterinester in Gegenwart von Wasser, z.B. bei der Zubereitung einer Emulsion aus Essig und Öl, nicht aus dem Öl ausgefällt. Die Ester werden somit den Ölen in wirksamen Mengen zugesetzt, ohne das Aussehen der Öle zu beeinträchtigen.

Die Zugabe von hypocholesterinämischen Zusätzen einschließlich der pflanzlichen Sterine und Ester von pflanzlichen Sterinen zu Ölen ist seit langem bekannt (siehe U.S.A.-Patentschrift 3 085 939 und 3 203 862, kanadische Patentschrift 567 202 und Peterson und Mitarbeiter in J. of Nutrition 50, 191-201 (1953)). Die pflanzlichen Sterine, d.h. freie und nicht veresterte Sterine, müssen jedoch den Ölen in Mengen von gewöhnlich weniger als etwa 0,5 Gew.-% zugesetzt werden, wenn die Öle bei Kühlschranktemperaturen klar bleiben sollen, oder wenn das zugesetzte Sterin in Gegenwart von Wasser nicht aus dem Öl ausgefällt werden soll. Durch die Verwendung dieser sehr geringen

009885/1594

Mengen an zugesetztem Sterin wird keine wesentliche hypocholesterinämische Wirkung erzielt. Der Zusatz von Estern von pflanzlichen Sterinen zu Ölen in den erfindungsgemäß verwendeten Mengen zur Herstellung von kommerziell annehmbaren klaren Ölen, d.h. Brat- und Salatölen, die auch bei Kühlschranktemperaturen klar bleiben und den Zusatzstoff in Gegenwart von Wasser nicht ausfällen sowie eine erhebliche hypocholesterinämische Wirkung haben, ist als neu anzusehen.

Die Bratöle und Salatöle gemäß der Erfindung bestehen, kurz gesagt, aus einem klaren flüssigen Öl auf Glyceridbasis, das als aktives hypocholesterinämisches Mittel 0,5 bis 10 Gew.-% (freies Sterinäquivalent), vorzugsweise 1,5 bis 3 Gew.-% (freies Sterinäquivalent) (bezogen auf das Gesamtgemisch) eines zugesetzten Esters von pflanzlichem Sterin mit einer Monocarbonsäure enthalten. Die hier angegebenen Prozentsätze des Esters des pflanzlichen Sterins mit der Monocarbonsäure sind so berechnet, als wenn eine äquivalente Menge freien Sterins anwesend wäre. Dies wird durch Verwendung des Ausdrucks "(freies Sterinäquivalent)" nach den angegebenen Prozentsätzen zum Ausdruck gebracht.

Die Sterinkomponenten der zugesetzten Ester von pflanzlichen Sterinen mit Monocarbonsäuren stammen von beliebigen freien (d.h. nicht veresterten) pflanzlichen Sterinen. Beispielsweise können die Sterinkomponenten von freien pflanzlichen Sterinen, z.B. α -Sitosterin, β -Sitosterin, Stigmasterin, Ergosterin oder Campesterin, stammen. Die Sterinkomponenten können auch aus Gemischen dieser freien pflanzlichen Sterine, z.B. Sojasterinen, stammen. Der hier gebrauchte Ausdruck "pflanzliches Sterin" umfaßt alle nicht-tierischen Sterine, d.h. nicht nur Phytosterine (pflanzliche Sterine, die für höhere Pflanzen charakteristisch sind), sondern auch Mycoesterine (pflanzliche Sterine von niederen Pflanzen). Bezüglich einer vollstän-

009885/1594

ORIGINAL INSPECTED

digeren Beschreibung von pflanzlichen Sterinen wird auf Deuel, Jr., Harry J., The Lipids Band I, Interscience Publishers (New York 1951) Seite 321 und 348, verwiesen.

Die zur Herstellung der Ester verwendeten Monocarbonsäuren enthalten 1 bis 24 C-Atome, vorzugsweise 2 bis 18 C-Atome. Diese Säuren können gesättigt oder ungesättigt sein.

Besonders bevorzugt als Ester von pflanzlichen Sterinen mit Monocarbonsäuren werden β -Sitosterylacetat, β -Sito-steryloleat und Stigmasteryloleat.

Ester von pflanzlichen Sterinen mit Monocarbonsäuren können nach beliebigen passenden Acylierungsverfahren aus freien pflanzlichen Sterinen hergestellt werden, beispielsweise durch eine mit Perchlorsäure katalysierte Veresterung der freien Sterine mit Monocarbonsäureanhydriden. Freie pflanzliche Sterine sind im Handel leicht erhältlich.

Wie bereits erwähnt, beträgt die Menge der zugesetzten Ester der pflanzlichen Sterine mit Monocarbonsäuren 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 3 Gew.-% (freies Sterinäquivalent) des Bratöls oder Salatöls insgesamt. Die zugesetzte Estermenge sollte wenigstens 0,5% betragen, um eine wesentliche hypocholesterinämische Wirkung zu erzielen. Die maximale Menge zugesetzter pflanzlicher Sterinester, die zugesetzt werden kann, ist die Menge, die im Öl bei Kühlschranktemperaturen, d.h. bei 4°C, löslich ist, d.h. eine Menge, die nicht genügt, um bei Kühlschranktemperaturen aus der Lösung im Öl auszutreten. Eine Grenze von 10% wurde hier als praktische obere Grenze gewählt, da bei Verwendung von Mengen oberhalb dieser Grenze die meisten Ester von pflanzlichen Sterinen bei Kühlschranktemperaturen aus der Lösung im Öl austreten. Beispielsweise ist ein Öl, das etwa 15% Sojasterinacrat oder mehr enthält, wie dies in J. of Nutrition 50, 191-201 (1953) beschrieben wird, auch bei Raumtemperatur fest, ein Zeichen dafür, daß Sojasterinacrat in Mengen von mehr als 10%

009885/1594

ORIGINAL INSPECTED

(freies Sterinäquivalent) im Öl unlöslich ist. Viele der erfindungsgemäß verwendeten Ester von pflanzlichen Sterinen mit Monocarbonsäuren sind bei Kühlschranktemperaturen in Mengen unterhalb der oben genannten oberen Grenze von 10% nicht im Öl löslich. Die Löslichkeit hängt von der Kohlenstoffkettenlänge der Monocarbonsäurekomponente und davon ab, wie stark sie ungesättigt ist. Beispielsweise sind Acetate von pflanzlichen Sterinestern bei Kühlschranktemperaturen nur in einem Ausmaß von 4 bis 5% öllöslich, während die entsprechenden Oleate bei Kühlschranktemperaturen in Konzentrationen von mehr als 10% öllöslich sind. Die meisten oder alle erfindungsgemäß verwendeten Ester von pflanzlichen Sterinen und Monocarbonsäuren sind bei Kühlschranktemperaturen bei und unterhalb der bevorzugten maximalen Grenze von 3% im Öl löslich.

Um die Klarheit der Öle gemäß der Erfindung sicherzustellen, sollten die als Grundöle verwendeten flüssigen Glyceride im wesentlichen frei von Allzweckemulgatoren für Backfette wie Mono- und Diglyceridestern, lactylierten Glyceridestern und allen anderen Materialien sein, die das Grundöl zu trüben oder in anderer Weise seine Klarheit zu beeinträchtigen vermögen.

Für die Bratöle und Salatöle gemäß der Erfindung können die verschiedensten klaren flüssigen Glyceride als Grundöle verwendet werden. Geeignet sind reine Triglyceride, die bei Kühlschranktemperaturen flüssig sind. Weitere geeignete Öle sind die sog. natürlichen Salatöle, z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Safloröl und Sesamöl. Andere natürlich vorkommende flüssige Glyceridöle, z.B. Baumwollsaatöl und Maisöl, sind ebenfalls geeignet. Diese Öle werden vorher kältefest gemacht ("winterizing"), entwachst oder einer ähnlichen Behandlung unterworfen, um die höherschmelzenden Stearine zu entfernen, bevor sie als Grundöle verwendet werden. Gewisse andere Öle, z.B. Sojabohnenöl, können vor dem Gebrauch teilhydriert werden, um ihre Be-

009885/1594

ORIGINAL INSPECTED

ständigkeit gegen oxydativen Abbau während längerer Lagerung zu verbessern. Die während der Hydrierbehandlung gebildeten höherschmelzenden Feststoffe werden vor der Hydrierbehandlung vorzugsweise durch "winterization" entfernt.

Geeignete klare Grundöle aus flüssigen Glyceriden können auch durch eine gelenkte, bei tiefer Temperatur durchgeführte Interveresterung oder Umlagerung von tierischen oder pflanzlichen Fettstoffen und anschließende Entfernung der während der Reaktion gebildeten höherschmelzenden Feststoffe hergestellt werden. Ein solches Verfahren ist beispielsweise in der U.S.A.-Patentschrift 2 442 532 beschrieben. Eine weitere Gruppe von als Grundöle geeigneten flüssigen Glyceriden bilden die Öle, in denen eine oder mehrere kurzkettige Fettsäuren, z.B. Essigsäure und Propionsäure, die in natürlichen Triglyceridölen vorhandenen langkettigen Fettsäuren teilweise ersetzen.

Weitere geeignete klare flüssige Glyceridöle können aus tierischen, pflanzlichen und marinen Quellen erhalten werden. Geeignet sind auch Gemische dieser verschiedenen Öle. Besonders bevorzugte Öle für die Zwecke der Erfindung sind Triolein, Baumwollsaatöl, Sojabohnenöl und deren Gemische.

Die Bratöle und Salatöle gemäß der Erfindung können in einfacher Weise durch Auflösen des als Grundöl dienenden flüssigen Glycerids und des Esters des pflanzlichen Sterins mit der Monocarbonsäure in einem gemeinsamen Lösungsmittel und anschließendes Abdampfen des Lösungsmittels hergestellt werden. Als gemeinsame Lösungsmittel eignen sich alle üblichen Fettlöser, z.B. Hexan oder Diäthyläther.

Die Bratöle und Salatöle gemäß der Erfindung vermindern das Blutcholesterin, das direkt auf die Ernährung zurückzuführen ist, um bis zu 50% im Vergleich zur Verwendung von Ölen, die keine Zusätze zur Verminderung des Blut-

009885/1594

ORIGINAL INSPECTED

cholesterins enthalten. Die Öle gemäß der Erfindung behalten ihre Wirksamkeit auch dann, wenn sie als Bestandteil in anderen Nahrungsmitteln, z.B. bei der Herstellung von Brot verwendet werden.

Das folgende Beispiel veranschaulicht weiter die neuen Kochöle, Bratöle und Salatöle gemäß der Erfindung, ihre Wirkung als Mittel zur Verminderung des Blutcholesterins und die Tatsache, daß sie bei Kühlschranktemperaturen klar bleiben und den Zusatzstoff in Gegenwart von Wasser nicht ausfällen. Alle Prozentsätze im Beispiel sind auf das Gewicht bezogen.

Beispiel

Ester von pflanzlichen Sterinen und Monocarbonsäuren wurden in diätetischem Triolein gelöst, wobei klare Koch-, Brat- und Salatöle erhalten wurden. Ferner wurde radioaktives Cholesterin in den Ölen gelöst. Die Öle wurden hergestellt durch Auflösen des radioaktiven Cholesterins, der Ester des pflanzlichen Sterins mit Monocarbonsäuren und des Trioleins in Diäthyläther und anschließendes Abdampfen des Diäthyläthers. Die erhaltenen Öle enthielten 1 Gew.-% Cholesterin und die in der folgenden Tabelle genannte Menge des Sterinesters. Das erhaltene Öl wurde dann mit anderen diätetischen Bestandteilen nach der folgenden Rezeptur emulgiert:

	<u>Gew.-% des Gesamtprodukts</u>
Saccharose	16,4
Vitamine in Saccharose	3,6
Fettfreie MilCHFeststoffe	18,2
Salz	1,8
Wasser	32,7
Koch- und Salatöl	27,3
	<u>100,00</u>

009885/1594

Männliche Ratten (Einzelgewicht etwa 200 g), die mit "Purina Laboratory Chow" (Laboratoriumsfutter) gefüttert worden waren, ließ man über Nacht fasten. In ihren Ductus thoracicus wurde eine Kanüle eingeführt. Vor dem Schließen des Einschnitts wurden 10 ml Wasser, das 0,9% NaCl enthielt, in die Bauchhöhle gegeben. Nach dem Erwachen aus der Anästhesie erhielten die Tiere 5 g des oben genannten Gemisches aus diätetischen Bestandteilen, wobei jedoch das Gemisch kein Salatöl und Bratöl enthielt. Zum Trinken erhielten die Ratten Wasser, das 0,9 Gew.-% NaCl enthielt.

Am folgenden Tag wurden etwa 5,5 ml des oben genannten Gemisches (einschließlich des Öls) mit der Magensonde eingeführt. Die Lymphe wurde während einer Zeit von 48 Stunden aufgefangen. Tiere, deren Lymphe in einer Menge von weniger als 25 ml/24 Stunden austrat, wurden verworfen. Das in 48 Stunden gebildete Volumen der Lymphe wurde ermittelt. Doppelte Proben des Futters und der Lymphe wurden analysiert. Die Gesamthöhe an Radioaktivität in der Lymphe diente zur Bestimmung der Menge des diätetischen Cholesterins, das absorbiert wurde. Die Verminderung des diätetischen Cholesterins in der Lymphe spiegelt die Verminderung des diätetischen Cholesterins im Blut wider.

Der Gehalt an Sterinestern im Speiseöl, die Ergebnisse der Cholesterinaufnahme und die prozentuale Verminderung der Cholesterinaufnahme gegenüber Vergleichstieren sind in der folgenden Tabelle genannt. Jedes Ergebnis in dieser Tabelle stellt den Durchschnitt für 10 Ratten dar.

009885/1594

ORIGINAL INSPECTED

Ester von pflanzlichen Sterinen mit Monocarbon-säuren	Zugesetzter Sterinester in Triolein (in Gew.-%, ge-rechnet als freies Sterin-äquivalent)	Absorbiertes diätetisches Cholesterin, %	Von den Vergleichs-tieren absorbiertes diätetisches Chole-sterin, d.h. kein Zusatz von pflanzl. Sterin oder pflanzl. Sterinester, %	Prozentuale Ver-minderung der Aufnahme von diätetischem Cholesterin gegenüber den Vergleichstieren
---	--	--	---	--

β -Sitosteryllacetat*	2,0 4,0	40,8 34,7	58,5 55,8	30 36
β -Sitosteryloleat*	2,0 8,0	45,2 28,1	56,8 55,8	20,4 49
Stigmasterylloleat**	2,0	45,6	56,8	19,8

*Acetat bzw. Oleat von pflanzlichem Sterin der folgenden Zusammensetzung:
86,9 Gew.-% β -Sitossterin, 8,9% Campesterin, Rest Verunreinigung

**Oleat von pflanzlichem Sterin der folgenden Zusammensetzung:

87,6 Gew.-% Stigmasterin, 7,6 Gew.-% β -Sitossterin, 1,7% Campesterin, Rest Verunreinigung

009885/1594

2035069

ORIGINAL INSPECTED

Die Werte in der vorstehenden Tabelle zeigen, daß Salatöle und Koch- und Bratöle, die Triolein als klares flüssiges Glyceridgrundöl und die genannten pflanzlichen Sterinester in den angegebenen Konzentrationen enthalten, die Cholesterinaufnahme um etwa 20 bis 50% im Vergleich zu dem Öl vermindern, dem kein Ester von pflanzlichen Sterinen zugesetzt worden ist.

Die Koch-, Brat- und Salatöle, die Triolein als klares flüssiges Glyceridgrundöl sowie die in der Tabelle genannten Ester von pflanzlichen Sterinen und Monocarbonsäuren enthalten, sind bei Raumtemperatur klar, bleiben auch bei Kühlschranktemperaturen klar, und der Sterinester in diesen Ölen wird in Gegenwart von Wasser aus den Ölen nicht ausgefällt.

Ähnliche Ergebnisse bezüglich der Verminderung der Cholesterinaufnahme werden erhalten, wenn raffiniertes und deodorisiertes Baumwollsaatöl oder Sojabohnenöl, das bis zu einer Jodzahl von 107 hydriert worden ist, an Stelle des oben genannten Trioleins als Grundöl verwendet wird. Auch diese Öle bleiben bei Raumtemperatur sowie auch bei Kühlschranktemperaturen klar, und der Sterinester in diesen Ölen wird in Gegenwart von Wasser aus den Ölen nicht ausgefällt.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Koch-, Brat- und Salatöle mit hypocholesterinämischer Wirkung, bestehend aus einem klaren flüssigen Glycerid als Grundöl und einem wirksamen, den Blutcholesteringehalt vermindernenden Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Öle als hypocholesterinämisches Mittel 0,5 bis 10 Gew.-% (freies Sterinäquivalent) (bezogen auf das Gesamtöl) eines zugesetzten Esters von pflanzlichem Sterin mit einer Monocarbonsäure enthalten, wobei die Monocarbonsäurekomponente des Esters 1 bis 24 C-Atome enthält und die zugesetzte Estermenge so niedrig ist, daß der Ester bei Kühlschranktemperaturen nicht aus der Lösung im Grundöl ausgefällt wird.
- 2) Koch-, Brat- und Salatöle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Grundöl, bezogen auf das Gesamtöl, 1,5 bis 3 Gew.-% (freies Sterinäquivalent), zugesetzten Ester von pflanzlichem Sterin mit einer Monocarbonsäure enthält.
- 3) Koch-, Brat- und Salatöle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Monocarbonsäurekomponente des Esters 2 bis 18 C-Atome enthält.
- 4) Koch-, Brat- und Salatöle nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Sterinkomponente im Ester des pflanzlichen Sterins mit einer Monocarbonsäure von α -Sitosterin, β -Sitosterin, Stigmasterin, Ergosterin, Campesterin oder deren Gemischen abgeleitet ist.
- 5) Koch-, Brat- und Salatöle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Triolein, Sojabohnenöl, Baumwollsaatöl oder deren Gemische als Grundöl enthalten.
- 6) Koch-, Brat- und Salatöle nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie β -Sitosterylacetat als zugesetzten Ester von pflanzlichem Sterin mit einer Monocarbonsäure enthalten.

009885/1594

- 7) Koch-, Brat- und Salatöle nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie β -Sitosteryloleat als zugesetzten Ester von pflanzlichem Sterin mit einer Monocarbonsäure enthalten.
- 8) Koch-, Brat- und Salatöle nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Stigmasteryloleat als zugesetzten Ester von pflanzlichem Sterin mit einer Monocarbonsäure enthalten.